

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 53/12

C 07 C 51/54

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Stichtag: 1. 1. 1980

DE 28 36 084 A 1

11

Offenlegungsschrift

28 36 084

21

Aktenzeichen:

P 28 36 084.1

22

Anmeldetag:

17. 8. 78

43

Offenlegungstag:

6. 3. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid

71

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Erpenbach, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln;
Gehrmann, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 5042 Erftstadt;
Kübbeler, Hans-Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 5357 Swisttal; Schmitz, Klaus,
5042 Erftstadt

DE 28 36 084 A 1

2836084

Hoechst Aktiengesellschaft

HOE 78/H 016

Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid

5

Patentansprüche:

10. 1. Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid durch
Umsetzung von Methylacetat und/oder Dimethyläther mit
Kohlenmonoxid unter praktisch wasserfreien Bedingungen
bei Temperaturen von 350 bis 575 K und Drücken von 1
bis 300 bar in Gegenwart eines Katalysatorsystems aus
15 Edelmetallen der Gruppe VIII des Periodensystems der
Elemente oder deren Verbindungen und Jod und/oder des-
sen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man als
Promotoren eine aliphatische Carbonsäure mit 1 - 8 Koh-
lenstoffatomen sowie mindestens eine heterocyclische aro-
20 matische Verbindung, in der mindestens ein Heteroatom ein
quaternäres Stickstoffatom ist, einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man heterocyclische Verbindungen einsetzt, deren Schmelz-
25 oder Mischschmelzpunkte unterhalb 413 K, dem Siedepunkt
von Essigsäureanhydrid, liegen.

030010/0062

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die heterocyclischen Verbindungen in Form ihrer Addukte mit Essigsäure oder Methyljodid einsetzt.
- 5
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Katalysator- und Promotorsystem Edelmetall(-verbindung)/Jod(-verbindung)/Carbonsäure/heterocyclische Verbindung im Atom- bzw.
- 10 Molverhältnis 1:(1-1400):(10-2000):(1-1200) einsetzt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlenmonoxid/Wasserstoffgemische mit bis zu 10 Volum% Wasserstoff einsetzt.

Hoechst Aktiengesellschaft

HOE 78/H 016

Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid durch Umsetzung von Methylacetat und/oder Dimethyläther mit Kohlenmonoxid unter praktisch wasserfreien Bedingungen bei Temperaturen von 350 bis 575 K und Drücken von 1 bis 300 bar in Gegenwart eines Katalysatorsystems aus Edelmetallen der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente oder deren Verbindungen und Jod und/oder dessen Verbindungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Promotoren eine aliphatische Carbonsäure mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen sowie mindestens eine heterocyclische aromatische Verbindung, in der mindestens ein Heteroatom ein quaternäres Stickstoffatom ist, einsetzt.

20

Die DE-OS 26 10 036 beschreibt bereits ein vergleichbares Verfahren zur Herstellung von Monocarbonsäureanhydriden, jedoch mit dem Unterschied, daß neben dem Edelmetall der Gruppe VIII des Periodensystems und einem Jodid ein Mehrfachpromotor eingesetzt wird, der ein Metall, vorzugsweise Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, sowie eine Organostickstoffverbindung oder Organophosphorverbindung mit dreibindigem Stickstoff bzw. Phosphor enthält.

Beim Verfahren der DE-OS 26 10 036 wirkt es sehr störend, daß die Metallverbindungen und Folgeprodukte des Mehrfachpromotors in siedendem Acetanhydrid weitgehend unlöslich sind, so daß die beim kontinuierlichen Verfahren erforderliche Kreislaufführung des Katalysator- und Promotorsystems sehr erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht wird. Ebenso beeinträchtigen diese unlöslichen Verbindungen die Trennung des Acetanhydrids vom Katalysator- und Promotorsystem in unzulässigem Maße. Als Folge davon müßte eine langwierige, verlustreiche Zwischenbehandlung des teuren, edelmetallhaltigen Katalysators vorgenommen werden, wobei die auftretenden Katalysatorverluste zu einer schnellen Aktivitätsminderung im gesamten System führen. Diese Umstände verhinderten bisher die Durchführung des Verfahrens im technischen Maßstab.

Die eingangs geschilderte Erfindung vermeidet diese Nachteile, wobei überraschenderweise festgestellt wurde, daß auf den Einsatz der schwerlöslichen Metallsalze, z.B. von Chrom, im Promotorgemisch verzichtet werden kann, sofern anstelle der Organostickstoffverbindung oder Organophosphorverbindung mit dreibindigem Stickstoff bzw. Phosphor eine heterocyclische aromatische Verbindung mit quaternärem Stickstoff sowie eine aliphatische Carbonsäure mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Derartige Addukte mit quaternärem Stickstoff sind unter Reaktionsbedingungen schmelzflüssig und stören die Kreislaufführung des Katalysatorsystems in keiner Weise. Ebenso wenig wird durch diesen Austausch die Selektivität des Katalysatorsystems herabgesetzt, vielmehr erhöhen die erfindungsgemäßen Maßnahmen die Aktivität des Katalysatorsystems beträchtlich. Die erfindungsgemäß eingesetzten heterocyclischen aromatischen Verbindungen mit mindestens einem quaternären Stickstoffatom als Heteroatom bilden einzeln oder im Gemisch sowohl unter Reaktionsbedingungen als

auch unter den Bedingungen der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der Carbonylierung von Methylacetat- bzw. Dimethyläther Schmelzen, die sich als geeignete Lösemittel für die Edelmetallkomplexe erweisen und darüber hinaus mit

5 Essigsäureanhydrid gut mischbar sind.

Addukte mit diesen Eigenschaften sind z.B.

a) N-Methylpyridiniumjodid, N,N-Dimethylimidazoliumjodid, N-Methyl-3-picoliniumjodid, N-Methyl-2,4-lutidiniumjodid, N-Methyl-3,4-lutidiniumjodid, N-Methyl-chinoliniumjodid;

10

b) Pyridiniumacetat, N-Methylimidazoliumacetat, 3-Picoliniumacetat, 2,4-Lutidiniumacetat, 3,4-Lutidiniumacetat.

15 Die Promotoreigenschaft dieser Addukte wird durch die Anwesenheit einer aliphatischen Carbonsäure mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen erheblich verstärkt.

Weiterhin kann die Erfindung bevorzugt und wahlweise durch gekennzeichnet sein, daß man

20

a) heterocyclische Verbindungen einsetzt, deren Schmelz- oder Mischschmelzpunkte unterhalb 413 K, dem Siedepunkt von Essigsäureanhydrid, liegen;

25

b) die heterocyclischen Verbindungen in Form ihrer Addukte mit Essigsäure oder Methyljodid einsetzt;

30

c) das Katalysator- und Promotorsystem Edelmetall(-verbindung)/Jod(-verbindung)/Carbonsäure/heterocyclische Verbindung im Atom- bzw. Molverhältnis 1:(1-1400):(10-2000):(1-1200) einsetzt;

35

d) Kohlenmonoxid/Wasserstoffgemische mit bis zu 10 Volum% Wasserstoff einsetzt.

- Bevorzugt wird das Verfahren der Erfindung bei Temperaturen von 400 - 475 K und Drucken von 20 bis 150 bar, durchgeführt. Je Mol Methylacetat und/oder Dimethyläther setzt man vorzugsweise 0,0001 bis 0,01 Mol des Edelmetalls der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente oder deren Verbindungen ein. Vorzugsweise setzt man das Katalysator- und Promotorsystem Edelmetall(-verbindung)/Jod(-verbindung)/Carbonsäure/heterocyclische Verbindung im Atom- bzw. Molverhältnis 1:(10-300):(25-600):(10-300) ein. Der Einsatz von Essigsäure als Carbonsäure wird bevorzugt.

Ein mögliches Fließschema zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der Zeichnung schematisch dargestellt und im folgenden beschrieben:

15

- In einem Druckreaktor 1 aus Hastelloy C werden Methylacetat und/oder Dimethyläther und Kohlenmonoxid oder ein Gemisch aus CO und H₂ mit bis zu 10 Vol% H₂ in Gegenwart eines Katalysatorsystems aus Edelmetallen der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente oder deren Verbindungen und Jod und/oder dessen Verbindungen, vorzugsweise Methyljodid, sowie in Gegenwart einer Carbonsäure, vorzugsweise Essigsäure, und mindestens einer heterocyclischen aromatischen Verbindung, in der mindestens ein Heteroatom ein quaternäres Stickstoffatom ist, als Promotoren unter einem Druck von vorzugsweise 20 bis 150 bar und einer Temperatur von vorzugsweise 400 bis 475 K zu Acetanhydrid umgesetzt. Nichtumgesetztes Kohlenmonoxid und ggf. Wasserstoff werden über eine Gasumwälzpumpe 2 im Kreislauf geführt, während ein geringer Teilstrom das System als Abgas über eine Wäsche 3 verläßt. Frisches, ggf. wasserstoffhaltiges Kohlenmonoxid wird dem Umsatz entsprechend über Leitung 4 dem Kreislaufgas zudosiert. Die dem Umsatz entsprechende Menge frischen Methylacetats und/oder Dimethyläthers wird über Leitung 5 am Kopf der Wäsche 3 aufgegeben und über Leitung 6 dem Reaktor 1 zugeleitet. Das Reaktionsgemisch strömt über Leitung 7 aus dem Reaktor 1 ab. In der Destillations-

kolonne 8 erfolgt die Abtrennung der Leichtsieder (Methylacetat bzw. Dimethylläther, Methyljodid), die über Leitung 9 und 6 dem Reaktor 1 wieder zugeführt werden. Der Sumpf der Leichtsiederkolonne 8 wird im Verdampfer 10 in Destillat und Katalysator zerlegt. Letzterer gelangt über die Leitungen 11, 9 und 6 zum erneuten Einsatz in den Reaktor 1. Das Destillat des Verdampfers 10 wird in der Destillationskolonne 12 in Essigsäure, die über die Leitungen 13, 11, 9 und 6 in den Reaktor 1 zurückfließt, und in das hergestellte Acetanhydrid, das über Leitung 14 abgenommen wird, getrennt.

Beispiel 1

15 250 g Methylacetat, 1,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 50 g CH_3J , 50 g Essigsäure und 60 g N-Methyl-3-picoliniumjodid werden in einem Hastelloy-Autoklaven mit CO bei 40 bar und 450 K umgesetzt. Nach 45 min Reaktionszeit ergibt die Analyse die Bildung von 271 g Essigsäureanhydrid, entsprechend 578 g $\text{Ac}_2\text{O/g}$ Rh.h.

Beispiel 2

25 250 g Methylacetat, 1,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 100 g CH_3J , 60 g Essigsäure und 120 g N-Methyl-3-picoliniumjodid werden mit CO bei 60 bar und 450 K in einem Hastelloy-Autoklaven umgesetzt. Nach 32 min Reaktionszeit ergibt die Analyse 276 g Essigsäureanhydrid, entsprechend 828 g $\text{Ac}_2\text{O/g}$ Rh.h.

30 Beispiel 3

35 250 g Methylacetat, 0,2 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 140 g CH_3J , 80 g Essigsäure und 180 g N-Methyl-3-picoliniumjodid werden mit CO bei 50 bar und 450 K in einem Hastelloy-Autoklaven umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 78 min ergibt die Analyse 271 g Essigsäureanhydrid, entsprechend 2667 g $\text{Ac}_2\text{O/g}$ Rh.h.

Beispiel 4

- 250 g Methylacetat, 1,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 80 g CH_3J , 50 g Essigsäure und 100 g N-Methylchinoliniumjodid werden
5 mit CO bei 35 bar und 455 K in einem Hastelloy-Autoklaven umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 29 min werden 278 g Essigsäureanhydrid erhalten, entsprechend 919 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

10 Beispiel 5

- 250 g Methylacetat, 1,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 60 g CH_3J , 70 g Essigsäure und 70 g N,N-Dimethylimidazoliumjodid werden in
15 einem Hastelloy-Autoklaven mit CO bei 50 bar und 450 K umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 31 min werden im Reaktionsgemisch 283 g Essigsäureanhydrid gefunden, entsprechend 876 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

Beispiel 6

20

- 250 g Methylacetat, 1,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 80 g CH_3J , 100 g Essigsäure und 180 g N,N-Dimethylimidazoliumjodid werden in
einem Hastelloy-Autoklaven mit CO bei 30 bar und 443 K umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 min werden 273 g
25 Essigsäureanhydrid festgestellt, entsprechend 1092 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

Beispiel 7

- 250 g Methylacetat, 1,5 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 60 g CH_3J , 60 g Essigsäure und 60 g N,N-Dimethylimidazoliumjodid werden bei
450 K und 50 bar in einem Hastelloy-Autoklaven mit einem Gemisch aus CO und H_2 , das 8 Vol.% H_2 enthält, umgesetzt.
Es werden nach 34 min 279 g Essigsäure im Reaktionsgemisch
35 ermittelt, entsprechend 840 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$. Äthylidendiace-
tat konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Beispiel 8

250 g Methylacetat, 2 g $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$, 40 g CH_3J , 80 g Essigsäure und 50 g N,N-Dimethylimidazoliumjodid werden in 5 einem Hastelloy-Autoklaven bei 460 K und 50 bar mit CO umgesetzt. Nach 132 min ergibt die Analyse 191 g Essigsäureanhydrid, entsprechend 91 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Pd}\cdot\text{h}$.

Beispiel 9

10

250 g Methylacetat, 2 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 15 g CH_3J , 10 g Essigsäure und 30 g N-Methyl-3,4-lutidiniumjodid werden mit CO bei 150 bar und 455 K in einem Hastelloy-Autoklaven umgesetzt. Nach 135 min ergibt die Analyse 259 g Essigsäureanhydrid, entsprechend 147 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Rh}\cdot\text{h}$.

Beispiel 10

250 g Methylacetat, 1,8 g IrCl_3 , 50 g CH_3J , 60 g Essigsäure und 80 g N-Methyl-2,4-lutidiniumjodid werden mit CO bei 120 bar und 470 K in einem Hastelloy-Autoklaven umgesetzt. Nach 84 min ergibt die Analyse 269 g Essigsäureanhydrid, entsprechend 166 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Ir}\cdot\text{h}$.

25 Beispiel 11

250 g Methylacetat, 1,6 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 50 g CH_3J , 50 g Essigsäure, 20 g N-Methylpyridiniumjodid und 40 g N-Methyl-3-picoliniumjodid werden in einem Hastelloy-Autoklaven bei 30 450 K und 30 bar mit CO umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 39 min werden im Reaktionsgemisch 276 g Essigsäureanhydrid gefunden, entsprechend 679 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Rh}\cdot\text{h}$.

Beispiel 12

250 g Methylacetat, 1 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 50 g CH_3J , 50 g Essigsäure, 15 g N-Methylpyridiniumjodid und 30 g N-Methyl-2,4-lutidiniumjodid werden bei 430 K und 50 bar im Hastelloy-Autoklaven mit CO umgesetzt. Nach 170 min werden 269 g Essigsäureanhydrid analytisch festgestellt, entsprechend 243 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Rh}\cdot\text{h}$.

10 Beispiel 13

250 g Methylacetat, 0,8 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 100 g CH_3J , 90 g Essigsäure, 120 g N,N-Dimethylimidazoliumjodid und 60 g N-Methyl-3-picoliniumjodid werden in einem Hastelloy-Autoklaven mit CO bei 100 bar und 445 K umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 38 min werden 278 g Essigsäureanhydrid festgestellt, entsprechend 1402 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Rh}\cdot\text{h}$.

Beispiel 14

20

250 g Methylacetat, 1,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 60 g CH_3J , 50 g Essigsäure, 40 g Pyridiniumacetat werden bei 450 K und 50 bar mit CO im Hastelloy-Autoklaven umgesetzt. Nach 51 min Reaktionszeit werden 273 g Essigsäureanhydrid festgestellt, entsprechend 514 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Rh}\cdot\text{h}$.

25

Beispiel 15

250 g Methylacetat, 0,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 150 g CH_3J , 75 g Essigsäure und 100 g N-Methylimidazoliumacetat werden bei 460 K und 60 bar im Hastelloy-Autoklaven mit CO umgesetzt. Nach 71 min werden 281 g Essigsäureanhydrid, entsprechend 1012 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Rh}\cdot\text{h}$ ermittelt.

30

Beispiel 16

- 200 g Dimethyläther, 1,8 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 70 g CH_3J , 60 g Essigsäure und 90 g N-Methyl-3-picoliniumjodid werden bei
5 440 K und 80 bar mit CO im Hastelloy-Autoklaven umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 126 min werden im methylacetathaltigen Reaktionsgemisch 209 g Essigsäureanhydrid festgestellt, entsprechend 141 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Rh}\cdot\text{h}$.

10 Beispiel 17

- In einer kontinuierlichen Versuchsanlage aus Hastelloy-Legierung werden dem mit 2 Liter Reaktionsgemisch gefüllten Reaktor stündlich 2,2 kg Frischmethylacetat zugeführt.
15 Die mittlere Reaktionstemperatur beträgt 450 K. Der Reaktionsdruck wird durch kontinuierliche Zufuhr von CO auf 50 bar eingestellt. Das abfließende Reaktionsgemisch enthält ca. 9 Gew.% Methylacetat, ca. 55 Gew.% Acetanhydrid, ca. 10 Gew.% Essigsäure, ca. 10 Gew.% Methyljodid und ca.
20 13 Gew.% quaternäres Salz (Molverhältnis N-Methyl-3-picoliniumjodid zu N,N-Dimethylimidazoliumjodid = 1:2). Die Rhodiumkonzentration ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) beträgt ca. 18 mmol Rh/l Reaktionsgemisch. Die destillative Aufarbeitung und Rückführung erfolgt in der im Fließschema beschriebenen Weise.
25 Es werden stündlich ca. 3 kg Essigsäureanhydrid erhalten. Das entspricht einer Raumleistung von 1500 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{l}\cdot\text{h}$ bzw. 811 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Rh}\cdot\text{h}$. Die Anhydrid-Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Methylacetat, ist nahezu quantitativ.

Beispiel 18

- 5 250 g Methylacetat, 1,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 50 g Methyljodid, 40 g Ameisensäure und 60 g N,N-Dimethylimidazoliumjodid werden mit CO bei 50 bar und 450 K in einem Hastelloy-Autoklaven umgesetzt. Nach 68 min Reaktionszeit werden im Reaktionsprodukt 278 g Essigsäureanhydrid gefunden, entsprechend 392 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Rh} \cdot \text{h}$.

10

Beispiel 19

- 15 250 g Methylacetat, 1,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 50 g Methyljodid, 60 g Propionsäure und 60 g N,N-Dimethylimidazoliumjodid werden mit CO bei 50 bar und 450 K in einem Hastelloy-Autoklaven umgesetzt. Nach 52 min Reaktionszeit ergibt die Analyse die Bildung von 274 g Essigsäureanhydrid, entsprechend 505 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Rh} \cdot \text{h}$.

20

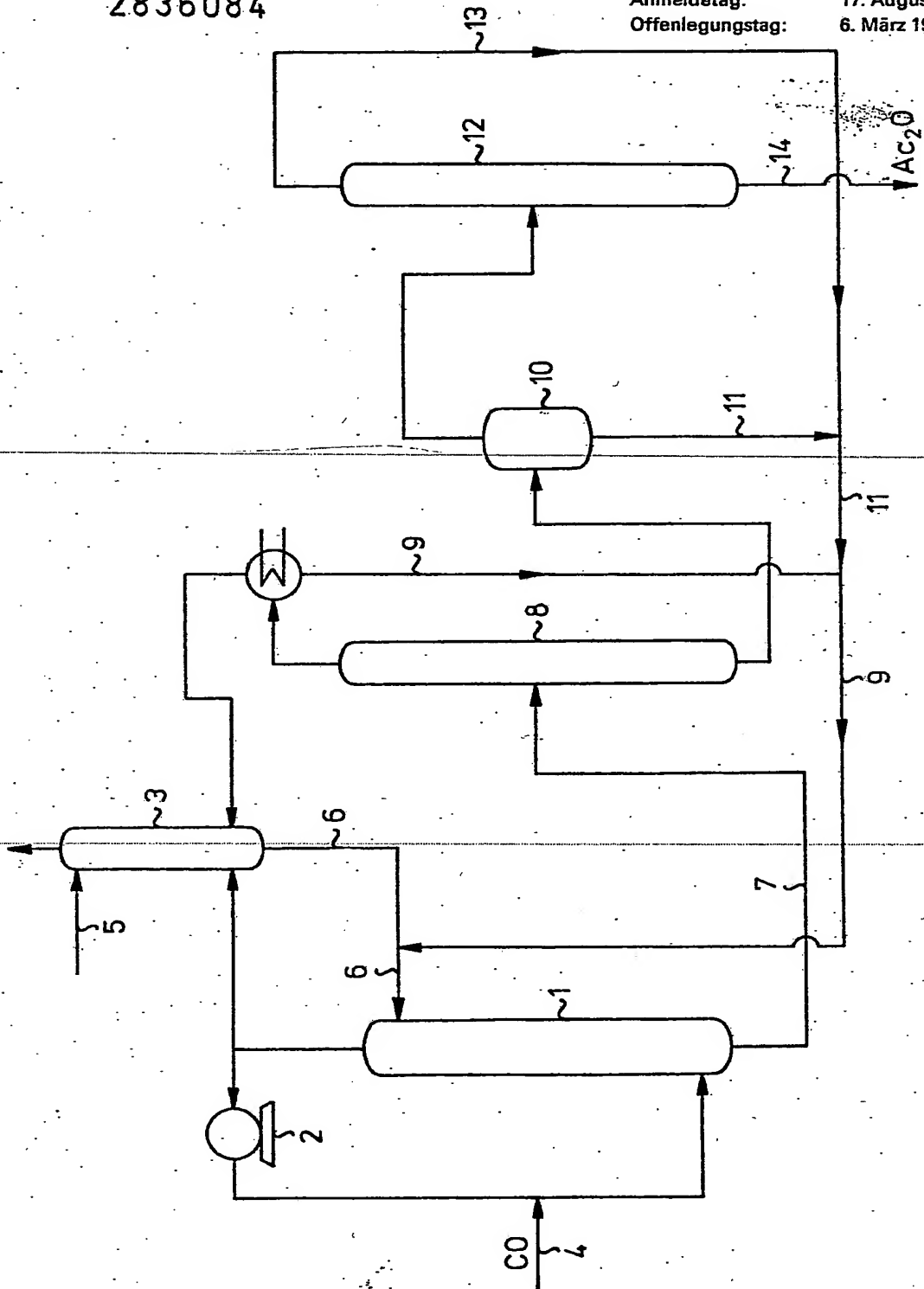
Beispiel 20

- 25 250 g Methylacetat, 1,6 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 50 g Methyljodid, 75 g Buttersäure und 60 g N,N-Dimethylimidazoliumjodid werden in einem Hastelloy-Autoklaven mit CO bei 60 bar und 450 K umgesetzt. Nach 58 min Reaktionszeit werden im Reaktionsprodukt 270 g Essigsäureanhydrid nachgewiesen, entsprechend 446 g $\text{Ac}_2\text{O}/\text{g Rh} \cdot \text{h}$.

2836084

Nummer:
Int. Cl. 2:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

28 36 084
C 07 C 53/12
17. August 1978
6. März 1980



030010/0062

ORIGINAL INSPECTED

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.